

CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)

Applicant(s): Yasushi AKIYAMA et al.

Docket No.

2002JP311

Serial No.

10/519,242

Filing Date

December 22, 2004

Examiner

WU, Ives J.

Group Art Unit

1713

Invention: 4,200 COMPOSITION FOR ANTIREFLECTIVE COATING AND METHOD FOR FORMING SAME

SEP 16 2005

PATENT & TRADEMARK OFFICE

I hereby certify that this JP 09-050129 - 10 Pages

(Identify type of correspondence)

is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The

Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on

September 14, 2005

(Date)

MARIA T. SANCHEZ

(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)

(Signature of Person Mailing Correspondence)

Note: Each paper must have its own certificate of mailing.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-50129

(43) 公開日 平成9年(1997)2月18日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/11	5 0 1		G 0 3 F 7/11	5 0 1
	7/004	5 0 6	7/004	5 0 6
	7/30		7/30	
H 0 1 L 21/027			H 0 1 L 21/30	5 6 9 F
				5 7 4
審査請求 未請求 請求項の数3 F D (全 10 頁)				

(21) 出願番号	特願平7-290480	(71) 出願人	000002060 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
(22) 出願日	平成7年(1995)10月12日	(72) 発明者	土谷 純司 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平7-155142	(72) 発明者	渡辺 聡 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
(32) 優先日	平7(1995)5月30日	(72) 発明者	竹村 勝也 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1 信越化学工業株式会社合成技術研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 小島 隆司
		最終頁に続く	

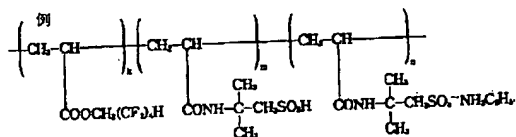
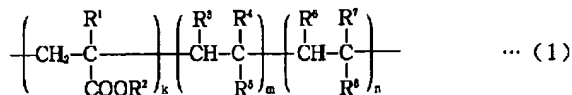
(54) 【発明の名称】 反射防止膜材料及びパターン形成方法

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 微細で寸法精度及び合わせ精度が高く簡便で生産性が高く、再現性良くレジストパターンを形成し得、安価で環境に安全な反射防止膜材料を得る。

【構成】 基盤上に形成したフォトリソ層上に形成

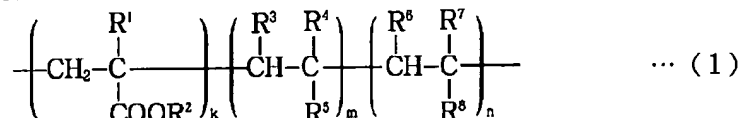
され、露光後に溶剤で除去される透明な反射防止膜を形成する反射防止膜において、下記一般式(1)で示される水に可溶なフッ素系樹脂とフッ素含有有機酸のアミン塩とを主成分とする反射防止膜材料。



モノマーユニットの組成比はおよそ $k : m : n = 4 : 3 : 3$ である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成したフォトレジスト層上に形成され、露光後に溶剤で除去される透明な反射防止膜を形成する反射防止膜において、下記一般式(1)で示



(但し、式中R¹は水素原子又はメチル基、R²は-(C H₂)_a(CF₂)_bX又は-CR⁹R¹⁰R¹¹、R³は水素原子、メチル基又はカルボキシル基、R⁴は水素原子、メチル基、カルボキシル基又は-CH₂COOH、R⁵はカルボキシル基、スルホ基、-C(=O)YR¹²COOH又は-C(=O)YR¹²SO₃H、R⁶は水素原子、メチル基又は-COONR¹³R¹⁴R¹⁵R¹⁶、R⁷は水素原子、メチル基、-COONR¹³R¹⁴R¹⁵R¹⁶又は-CH₂COONR¹³R¹⁴R¹⁵R¹⁶、R⁸は-COONR¹³R¹⁴R¹⁵R¹⁶、-SO₃NR¹³R¹⁴R¹⁵R¹⁶、-C(=O)YR¹²COONR¹³R¹⁴R¹⁵R¹⁶又は-C(=O)YR¹²SO₃NR¹³R¹⁴R¹⁵R¹⁶、R⁹~R¹¹は水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基で、R⁹~R¹¹のうち少なくとも2つはフッ素原子又はトリフルオロメチル基、R¹²は炭素数1~6の直鎖もしくは分岐状のアルキレン基、R¹³~R¹⁶は水素原子、炭素数1~8の直鎖もしくは分岐状のアルキル基又はフッ化アルキル基である。また、Xは水素原子又はフッ素原子、Yは-O-又は-NH-であり、aは0~2、bは1~8の整数、kと(m+n)の比はk:(m+n)=1:9~9:1であり、kは正数、m及びnは0又は正数である。)

【請求項2】 フォトレジスト膜上に請求項1記載の反射防止膜材料を水に溶解して塗布することにより反射防止膜層を形成し、上記レジスト層を露光した後にアルカリ水溶液により反射防止膜層を除去すると同時にレジスト層の現像を行うことを特徴とするパターン形成方法。

【請求項3】 フォトレジスト膜上に請求項1記載の反射防止膜材料を水に溶解して塗布することにより反射防止膜層を形成し、上記レジスト層を露光した後に水により反射防止膜層を除去し、次いでアルカリ水溶液によりレジスト層を除去することを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体集積回路の製造などにおいて、特にフォトリソグラフィーのパターン形成時に使用されるフォトレジスト層形成に際し、フォトレジスト層上に反射防止膜層を積層し、フォトレジスト層内で照射光と基板からの反射光が干渉するために生じるパターン寸法精度の低下及びフォトレジスト層表面における酸の失活によるレジストパターン形状の劣化を防ぎ、微細加工を可能にし得る反射防止膜材料及びレ

される水に可溶なフッ素系樹脂とフッ素含有有機酸のアミン塩とを主成分とすることを特徴とする反射防止膜材料。

【化1】

ジストパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、遠紫外線の光源として高輝度なKrFエキシマレーザーを利用する技術が注目されているが、透明性の高いフォトレジスト層を使用した場合、入射光と基板からの反射光の干渉作用が生じる。特に基板に凹凸がある場合、段差部分でレジスト層の膜厚が大きく変わるので光の干渉の影響を受け、レジスト層の寸法精度が低下してしまい、正確なサイズにパターン加工できなくなる。また、合わせ露光のためのアライメントマークの寸法精度も低下し、合わせ精度の低下につながるといった問題も生じていた。

【0003】更に、化学増幅型レジスト材料は、遠紫外線、電子線、X線リソグラフィーを行った際、露光からPEB(Post Exposure Bake)までの放置時間が長くなると、ポジ型レジスト材料の場合を例にとると、パターン形成した際にラインパターンがT-トップ形状になる、即ちパターン上部が太くなるという問題[PED(Post Exposure Delay)と呼ぶ]が生じる。これはレジスト層表面の溶解性が低下するためと考えられ、リソグラフィー工程での寸法制御を難しくし、ドライエッチングを用いた基板加工に際しても寸法制御性を損ねるという問題が生じていた[W. Hinsberg et al., J. Photopolym. Sci. Technol., 6(4), 535-546(1993). / T. Kumada et al., J. Photopolym. Sci. Technol., 6(4), 571-574(1993). / 畠中他, 1994年春期応用物理学会関連予行集, p567, 29p, MB-2参照]。

【0004】かかる問題を解決すべく、レジスト上層に反射防止膜を形成するARCOR法として種々の方法が提案されている(特開昭62-62520号、62521号公報など)。

【0005】しかし、特開昭62-62520号公報の場合では、パーフルオロアルキル化合物は、有機溶剤に対する溶解性が低いことからフロン等のフッ素系の希釈液で希釈しなければならず、上記パーフルオロアルキル化合物を含む反射防止膜を除去する際に再度フロン等を用いるため、環境保護の観点から問題がある。更に、工程数が増え、非常に高価な溶剤を使用するため工業的に

も不経済である。

【0006】また、特開昭62-62521号公報の場合では、反射防止膜材料として用いられている多糖類は、上記パーフルオロアルキル化合物に比べ屈折率が低いために、パターン寸法の変動量をレジスト単層に比べ2/3しか抑えることができず、満足できるものではない。

【0007】更に、特開平6-118630号公報の場合では、上記特開昭62-62521号公報の欠点と同様に、屈折率が低いために化学増幅型レジスト材料に用いる反射防止膜材料としての機能に欠け、しかもプロトン発生物質の例として挙げられている水溶性の無機酸や分子量の小さい有機酸を固形分中10重量%以上加えると、酸の供給過剰によるパターンプロファイルの劣化が起こる。また、プロトン発生物質としてアンモニウム弱酸塩を使用した場合、上記PEDの問題を解決することができない。

【0008】また、特開平6-148896号公報では、化学増幅型レジスト材料のPEDの問題を解決するものではなく、ポリビニルピロリドン単独重合体であることから、疎水性を有するユニットがないためにレジス

ト膜上での成膜性が悪く、屈折率も高いという欠点を有している。

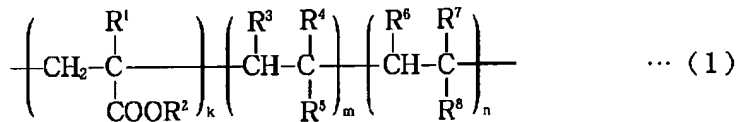
【0009】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、成膜性に優れ、微細で寸法精度及び合わせ精度が高く、簡便で生産性が高く、再現性良くレジストパターンを形成し、安価で、環境に安全な反射防止膜材料及びパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、フロンのような溶剤を用いず、水に容易に溶解可能で低屈折率の下記一般式(1)で示されるフッ素系樹脂とフッ素含有有機酸のアミン塩とを併用することにより、優れた成膜性を与えると共に、入射光の損失無しにレジスト層表面での反射光を低減し、かつレジスト層での光多重干渉によるパターン寸法の変動量をレジスト単層に比べ1/2以下に抑えることができ得ることを知見した。

【0011】

【化2】



(但し、式中R¹は水素原子又はメチル基、R²は-(C H₂)_a(CF₂)_bX又は-CR⁹R¹⁰R¹¹、R³は水素原子、メチル基又はカルボキシ基、R⁴は水素原子、メチル基、カルボキシ基又は-CH₂COOH、R⁵はカルボキシ基、スルホ基、-C(=O)YR¹²COOH又は-C(=O)YR¹²SO₃H、R⁶は水素原子、メチル基又は-COONR¹³R¹⁴R¹⁵R¹⁶、R⁷は水素原子、メチル基、-COONR¹³R¹⁴R¹⁵R¹⁶又は-CH₂COONR¹³R¹⁴R¹⁵R¹⁶、R⁸は-COONR¹³R¹⁴R¹⁵R¹⁶、-SO₃NR¹³R¹⁴R¹⁵R¹⁶、-C(=O)YR¹²COONR¹³R¹⁴R¹⁵R¹⁶又は-C(=O)YR¹²SO₃NR¹³R¹⁴R¹⁵R¹⁶、R⁹~R¹¹は水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基、R⁹~R¹¹のうち少なくとも2つはフッ素原子又はトリフルオロメチル基、R¹²は炭素数1~6の直鎖もしくは分岐状のアルキレン基、R¹³~R¹⁶は水素原子、炭素数1~8の直鎖もしくは分岐状のアルキル基又はフッ化アルキル基、Xは水素原子又はフッ素原子、Yは-O-又は-NH-、aは0~2、bは1~8の整数、kと(m+n)の比はk:(m+n)=1:9~9:1であり、kは正数、m及びnは0又は正数である。)

【0012】即ち、一般式(1)のフッ素系樹脂を使用した反射防止膜をレジスト層上に成膜する際、樹脂単独の水溶液では成膜性が劣る場合がある。特に、フッ素系樹脂に含まれるフッ素含有ユニットの含量が50モル%

を超えるとストリーションが発生し、成膜性の劣化は顕著になる。これに対し、フッ素含有有機酸のアミン塩を併用することにより、反射防止膜材料の屈折率を低減させると共に、反射防止膜の成膜性を向上させる。この場合、添加剤としてフッ素含有有機酸を用いると、酸がレジスト層中に拡散して、特に酸不安定基を有するレジスト材料ではレジスト膜表面が溶解し、レジスト膜の膜減りが大きくなり、好ましくないが、フッ素含有有機酸のアミン塩を用いた場合、酸は中和されているためレジスト膜表面を溶解することなく、また成膜性を向上させる効果もフッ素含有有機酸に比べて大きくなる。

【0013】ここで、上記一般式(1)のフッ素系樹脂のアミン塩において、特にフッ化アルキル基を有するアミンの塩を用いると樹脂中のフッ素原子含量を大きくすることができ、屈折率もより一層低下させることができると共に、上記一般式(1)のフッ素系樹脂にフッ素含有有機酸のアミン塩を加えることにより、更に屈折率を下げるができる。また、上記一般式(1)で示されるフッ素系樹脂のスルホ基により空気中の塩基性化合物をトラップしてPEDの問題を解決することができる。また更に、フッ素含有有機酸のアミン塩は、例えばスルホ基のような強酸基を有するフッ素系樹脂と組み合わせることによりレジスト層表面の酸を失活させることなく、保護膜の屈折率を下げるができる。しかもこれらは分子量が大きいためにレジスト層中に拡散しにく

く、パターンプロファイルのレジスト層の劣化の問題を解決し得る化学増幅型レジスト上層の保護膜としても有用である。

【0014】即ち、本発明の反射防止膜材料を用いて膜形成をした場合、低屈折率（屈折率；約1.50以下）となり、この膜をレジスト層の上層とすると光の反射率を大幅に低減することができるので、レジスト像の寸法精度を向上させることができる上、レジスト層での光多重干渉によるパターン寸法の変動量をレジスト単層に比べ1/2以下に抑えることができる。

【0015】また、一般的なフッ素系樹脂は撥水性を有し、フロンのような特殊な溶媒にしか溶解しないのに対して、上記式(1)で示されるフッ素系樹脂は、カルボキシル基、スルホ基又はこれらのアミン塩といった親水性基を有するため水に容易に溶解する。従って、反射防止膜形成を安全かつ安価な水で容易に行うことができ、しかも反射防止膜の除去に際しても水を用いて容易かつ完全に行うことができる。更に、上記式(1)で示される樹脂は、レジスト層の現像に用いられるアルカリ水溶液にも容易に溶解するため、アルカリ水溶液によるレジ

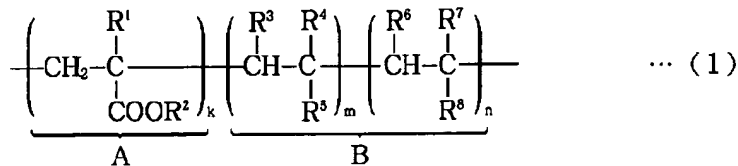
スト層の現像と反射防止膜層の除去を同時に行うことが可能であり、パターン形成工程を短縮することができる。

【0016】従って、本発明の反射防止膜材料は、これをフォトレジスト層上に積層して反射防止膜層を形成することにより、フォトレジスト層表面における酸の失活によるレジストパターン形状の劣化を防ぐことができ、しかもレジスト層-反射防止膜界面でのインターミキシングを起こすことがなく、プロセス工程も問題なく、環境に安全であるものである。

【0017】以下、本発明につき更に詳しく説明すると、本発明は、基板上に形成したフォトレジスト層上に形成され、露光後に溶剤で除去される透明な反射防止膜を形成する反射防止膜材料において、下記一般式(1)で示される水に可溶なフッ素系樹脂及びフッ素含有有機酸のアミン塩とを主成分とする反射防止膜材料を提供するものである。

【0018】

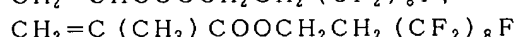
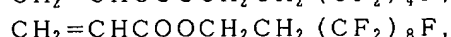
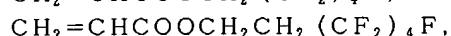
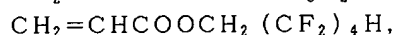
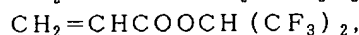
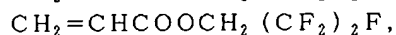
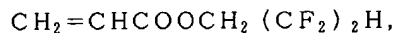
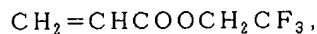
【化3】



(但し、式中 R^1 は水素原子又はメチル基、 R^2 は $-(\text{C}\text{H}_2)_a(\text{C}\text{F}_2)_b\text{X}$ 又は $-\text{C}\text{R}^9\text{R}^{10}\text{R}^{11}$ 、 R^3 は水素原子、メチル基又はカルボキシル基、 R^4 は水素原子、メチル基、カルボキシル基又は $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 、 R^5 はカルボキシル基、スルホ基、 $-\text{C}(=\text{O})\text{YR}^{12}\text{COOH}$ 又は $-\text{C}(=\text{O})\text{YR}^{12}\text{SO}_3\text{H}$ 、 R^6 は水素原子、メチル基又は $-\text{COONR}^{13}\text{R}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$ 、 R^7 は水素原子、メチル基、 $-\text{COONR}^{13}\text{R}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$ 又は $-\text{CH}_2\text{COONR}^{13}\text{R}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$ 、 R^8 は $-\text{COONR}^{13}\text{R}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$ 、 $-\text{SO}_3\text{NR}^{13}\text{R}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$ 、 $-\text{C}(=\text{O})\text{YR}^{12}\text{COONR}^{13}\text{R}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$ 又は $-\text{C}(=\text{O})\text{YR}^{12}\text{SO}_3\text{NR}^{13}\text{R}^{14}\text{R}^{15}\text{R}^{16}$ 、 $\text{R}^9\sim\text{R}^{11}$ は水素原子、フッ素原子又はトリフルオロメチル基で、 $\text{R}^9\sim\text{R}^{11}$ のうち少なくとも2つはフッ素原子又はトリフルオロメチル基、 R^{12} は炭素数1～6の直鎖もしくは分岐状のアルキレン基、 $\text{R}^{13}\sim\text{R}^{16}$ は水素原子、炭素数1～8の直鎖もしくは分岐状のアルキル基又はフッ化アルキル基である。また、 X は水素原子又はフッ素原子、 Y は $-\text{O}-$ 又は $-\text{NH}-$ であり、 a は0～2、 b は1～8の整数、 k と $(m+n)$ の比は $k:(m+n)=1:9\sim9:1$ であり、 k は正数、 m 及び n は0又は正数である。)

【0019】上記式(1)のフッ素系樹脂は、上記Aの屈折率を低下させるフッ素原子含有ユニットと上記Bの水及びアルカリ水溶液に可溶にするための親水性ユニットからなり、Aユニットモノマーの具体例としては下記

のものが挙げられる。



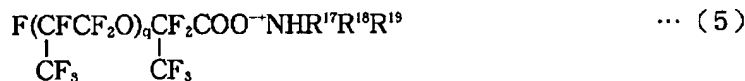
【0020】Bの親水性ユニットはカルボキシル基、スルホ基といった酸性基を有するモノマーユニット及びそれらアミン塩を有するユニットからなる。また、上記Bでフッ化アルキルアミン塩を有したものは屈折率を低下させる役割と、水及びアルカリ水溶液に可溶にするための役割の両方を兼ねる。Bユニットモノマーのmユニットの具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、ビニルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等が挙げられる。また、Bユニットモノマーのnユニットの具体例としては、mユニットモノマーのアモニウム塩、エチルアミン塩、ジエチルアミン塩、トリエチルアミン塩、プロピルアミン塩、ブチルアミン塩、1H、1H-ペンタフルオロプロピルアミン塩、パーフルオロトリエチルアミン塩等が挙げられる。フッ素原子含有ユニット(A)と親水性ユニット(B)との存在比を示すkと(m+

n)の比はモル比で1:9~9:1である。

【0021】ここで、上記式(1)のフッ素系樹脂の屈折率は、248nmの波長光で1以上1.5以下であることが望ましく、そのためにはフッ素系樹脂に占めるフッ素原子の重量は30重量%以上であることが好ましく、更に水及びアルカリ水溶液に可溶となるには30~60重量%が望ましいため、この範囲となるようにkと(m+n)との比を調整することが好ましい。

【0022】また、フッ素原子含有ユニットAの炭素数、フッ素数が多くなるほど疎水性の性質が強くなるために水及びアルカリ水溶液に可溶となるには(m+n)が大きいことが望ましい。例えばR⁴がテトラフルオロプロピル基の場合ではk:(m+n)=8:2~6:4の範囲が溶解性、屈折率両方の面で最適であるのに対して、R⁴がヘプタデカフルオロデシル基の場合ではk:(m+n)=7:3~5:5が最適となる。いずれの場合もkの比率が上記範囲を超えると水及びアルカリ水溶液に不溶又は難溶となる場合があり、kの比率が上記範囲未満であると十分に低い屈折率が得られない場合がある。また、親水性ユニットBがフッ化アルキルアミン塩であれば上記の組成よりもkの比率が低くても反射防止膜材料中に含まれるフッ素含量は大きくなるために、低い屈折率の反射防止膜材料が得やすい。

【0023】上記式(1)の親水性ユニットBは上述したように酸性基を有するユニットとアミン塩を有するユニットからなるが、ここでアミン塩がカルボン酸のような弱酸のアミン塩の場合、レジスト表面の酸を失活させるおそれがあるため、酸性基を有するユニットを同時に



(式中、pは4~15の整数、qは1~10の整数である。R¹⁷~R¹⁹は水素原子又は炭素数1~8のアルキル基であり、例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基が好ましい。また、R¹⁷~R¹⁹は互いに同一でも異なってもよい。)

【0029】本発明において、フッ素系樹脂及びフッ素含有有機酸のアミン塩からなる固形分の配合量は、水溶性層の膜厚を300~3,000Å(0.03~0.3

有するか、フッ素含有有機酸を添加することが推奨される。このときのmとnの存在比はモル比で1:9~9:1であり、より好ましくは5:5~9:1である。

【0024】一方、アミン塩がスルホン酸のような強酸のアミン塩の場合、レジスト表面の酸の失活は起こりにくいため、酸性基を有するユニットは必ずしも導入しなくてもよい。

【0025】本発明の反射防止膜材料の主成分である式(1)のフッ素系樹脂は、フッ素原子含有ビニルモノマーとカルボキシル基、スルホ基を有するビニルモノマーとのラジカル重合の方法等で得られた樹脂と対応するアミンとを反応させることにより容易にかつ定量的に合成することができる。また、カルボキシル基、スルホ基を有するビニルモノマーとそれらのアミンを反応させて得たモノマーのアミン塩とフッ素原子含有ビニルモノマーとの共重合によっても合成することができる。

【0026】上記式(1)のフッ素系樹脂は、その数平均分子量が1,000~1,000,000であることが好ましく、特に2,000~20,000とするとより好適である。数平均分子量が1,000未満であると成膜性が悪くなる場合があり、1,000,000を越えるとフッ素系樹脂の溶解性が低下し、水に可溶なフッ素系樹脂を得るのが困難になる場合がある。

【0027】本発明においては、上述したように、更にフッ素含有有機酸のアミン塩を配合する。かかる有機酸のアミン塩としては下記のを挙げることができる。

【0028】

【化4】

μm)に設定するために、全体の1~30重量%、特に2~15重量%が望ましい。固形分の配合量が1重量%に満たないと膜厚が300Åより薄くなり、反射防止効果及びPED保護効果が得られなくなる場合があり、30重量%を越えると膜厚が3,000Åより厚くなり、剥離工程時の負担が大きくなり好ましくない。

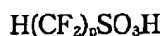
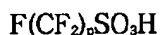
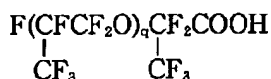
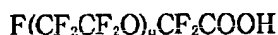
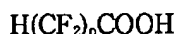
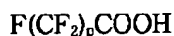
【0030】更に、本発明の反射防止膜材料は、フッ素系樹脂を固形分中30~95重量%、好ましくは40~

90重量%、フッ素含有有機酸のアミン塩を固形分中5～70重量%、好ましくは10～60重量%、更に好ましくは20～50重量%含有してなる混合水溶液である。フッ素系樹脂が30重量%に満たないと相溶性及び成膜性が悪くなる場合がある。

【0031】なお、本発明の反射防止膜材料には、必要に応じ下記式に示すようなフッ素含有有機酸を配合することもできる。

【0032】

【化5】



(式中、p、qは上記と同様の意味を示す。)

【0033】本発明の反射防止膜材料は化学増幅型レジスト材料の反射防止膜として又は保護膜として機能するが、ジアゾナフトキノ化合物等を用いた汎用レジスト層の反射防止膜としても使用することができる。

【0034】本発明の反射防止膜材料を用いたレジストパターンを形成するには、公知の方法を採用し得、例えば図1に示すリソグラフィ工程により行うことができる。まず、ケイ素ウエハー等の基板1上にスピコート等の方法でフォトレジスト層2を形成し、このフォトレジスト層2の上に本発明の反射防止膜材料をスピコート等の方法で塗布して反射防止膜層3を形成し、反射防止膜層3に波長190～500nmの紫外線もしくはエキシマレーザー4を縮小投影法により所望のパターン形状に露光し、即ち図1(c)においてA部分を露光し、アルカリ現像液を用いて反射防止膜層の除去及び現像を同時に行う方法によりレジストパターン5を形成することができる。なお、露光後、水を用いて反射防止膜層3を除去した後、アルカリ水溶液を用いて現像を行うこともできるが、この方法は、レジストパターン形成の工程が煩雑になるため、レジストパターン形成方法としてはアルカリ水溶液を用いて反射防止膜の除去及び現像を同時に行う方法がより好ましい。

【0035】この場合、反射防止膜層3は、300～2000Åの厚さ、特に248nmの露光光の場合420Å、1270Å程度の厚さに形成することが好ましい。

【0036】図1に示した例においてはフォトレジスト層2としてポジ型レジスト材料を用いたのでB部分がレジストパターンとして残るが、フォトレジスト材料としては所定波長の光に対して所定レベルのコントラスト閾値を示すものであればポジ型、ネガ型のいずれも使用することができる。

【0037】ここで、本発明の反射防止膜材料による反射防止膜の光散乱低減効果について図2、3を参照して説明すると、図2に示すように、基板1にレジスト層2を形成しただけでは、入射光I₀が空気-レジスト層界面でかなりの反射(I_{r1})が起こり、入射光量が損失すると共に、レジスト層2内に入った光がレジスト層-基板界面で反射(I_{r2})し、この反射光I_{r2}がレジスト層-空気界面で再度反射(I_{r3})することが繰り返されるため、レジスト層で光多重干渉が生じる。

【0038】これに対し、図3に示すように、レジスト層2上に本発明の反射防止膜層3を形成することにより、入射光I₀の空気-反射防止膜層界面での反射光I_{r4}、反射防止膜層-レジスト層界面での反射光I_{r5}を低減し得る。このように、反射光I_{r4}、I_{r5}を低減し得るので入射光量の損失が減少し、また反射光I_{r6}とI_{r7}は光の位相が逆であるので互いに弱め合い、レジスト層2内での光多重干渉が抑制される。

【0039】即ち、反射防止の原理から、レジストの露光光に対する屈折率をn、露光光の波長をλとすると、反射防止膜の屈折率n'を√n、その膜厚をλ/4n'の奇数倍に近付けるほど、この反射防止の反射率(振幅比)は低減する。

【0040】従って、例えば化学増幅レジスト材料として、波長248nmでの屈折率が約1.78であるポリヒドロキシスチレン系の材料と同じ波長での屈折率が約1.43である本発明の反射防止膜材料を用いて、波長248nmのKrFエキシマレーザーによってパターン形成すると約430Åの奇数倍が反射防止膜の最適膜厚となる。かかる場合において上記反射光の低減効果、光多重干渉効果が有効に発揮されるものである。

【0041】

【発明の効果】本発明の反射防止膜材料は、成膜性に優れ、入射光の損失無しにレジスト層表面での反射光を低減し、かつレジスト層での光多重干渉によるパターン寸法の変動量を低減する反射防止膜を形成する材料として又は保護膜材料として有用である。

【0042】

【実施例】以下、合成例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

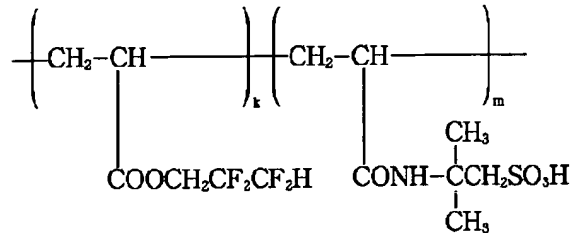
【0043】〔合成例1〕ポリ(アクリル酸2,2,3,3-テトラフルオロプロピル-*c*o-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)(樹脂1)の合成

オートクレーブにアクリル酸2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル27.9g、2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸20.7g及び溶媒としてメタノール146g、触媒としてtert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート1.46gを加えた。およそ15分間よく攪拌しながら乾燥窒素をバブリングさせ、脱気を行った後、系を密閉した。よく攪拌しながら系を80℃に加熱して6~7時間重合を行った。次に、十分に反応系を冷却して重合を停止した後、得られた反応溶液をヘキサン中に注ぎ込み、樹脂を単離

した。更に、再沈澱、洗浄を繰り返して精製したところ、ポリ(アクリル酸2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル-co-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)48.3gが得られた。なお、得られた樹脂の組成は¹H-NMR、元素分析で確認した。アクリル酸2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルと2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸の組成比はおおよそk:m=6:4であった。

【0044】

【化6】



樹脂1

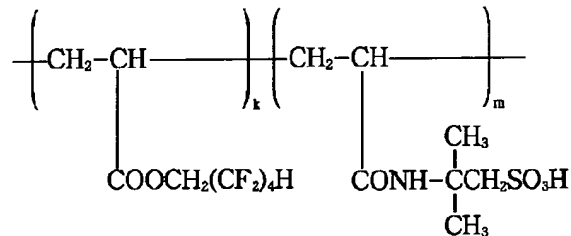
【0045】〔合成例2〕ポリ(アクリル酸1H, 1H, 5H-オクタフルオロベンチル-co-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)(樹脂2)の合成

重合するモノマーとしてアクリル酸2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルの代わりにアクリル酸1H, 1H, 5H-オクタフルオロベンチル19.1gを使用する以外は合成例1と同様にして共重合を行い、ポリ(ア

クリル酸1H, 1H, 5H-オクタフルオロベンチル-co-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸)39.5gを合成した。アクリル酸1H, 1H, 5H-オクタフルオロベンチルと2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸の組成比はおおよそk:m=4:6であった。

【0046】

【化7】



樹脂2

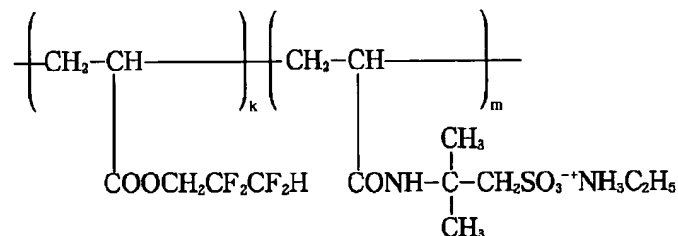
【0047】〔合成例3〕ポリ(アクリル酸2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル-co-2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸エチルアンモニウム)(樹脂3)の合成

合成例1で合成した樹脂1の48.3gとエチルアミン13.5gをエタノール中、50℃で2時間反応させた後、エタノール及び過剰のエチルアミンを減圧留去して、ポリ(アクリル酸2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル-co-2-アクリルアミド-2-メチル-1

-プロパンスルホン酸エチルアンモニウム)52.8gを得た。得られた樹脂の組成は¹H-NMR、元素分析で確認した。アクリル酸2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピルと2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸エチルアンモニウムの組成比はおおよそk:m=6:4であった。

【0048】

【化8】



樹脂3

【0049】〔合成例4〕ポリ(アクリル酸1H, 1H, 5H-オクタフルオロベンチル-co-2-アクリル

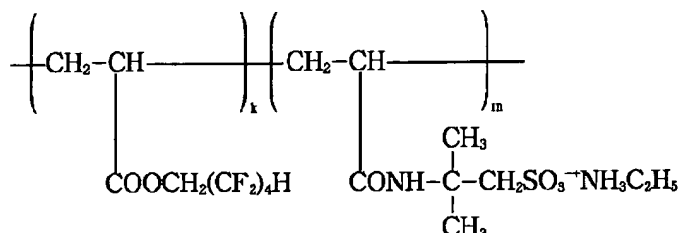
ルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸エチルアンモニウム)(樹脂4)の合成

合成例2で合成した樹脂2の39.5gとエチルアミンとを合成例4と同様の方法で反応させ、ポリ(アクリル酸1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル- α -2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸エチルアンモニウム) 44.0gを得た。アクリル酸1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルと2-ア

クリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸エチルアンモニウムの組成比はおよそk:m=4:6であった。

【0050】

【化9】



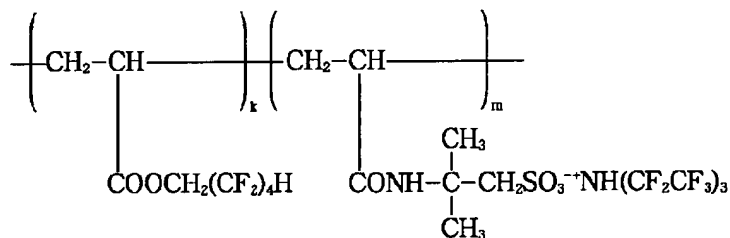
樹脂4

【0051】〔合成例5〕ポリ(アクリル酸1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル- α -2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸パーフルオロトリエチルアンモニウム) (樹脂5) の合成
ポリ(アクリル酸1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル- α -2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸) (組成比3:7) 23.1gとパーフルオロトリエチルアミンとを合成例4と同様の方法で反応させ、ポリ(アクリル酸1H, 1H, 5H-オク

タフルオロペンチル- α -2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸パーフルオロトリエチルアンモニウム) 48.9gを得た。アクリル酸1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチルと2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸パーフルオロトリエチルアンモニウムの組成比はおよそk:m=3:7であった。

【0052】

【化10】



樹脂5

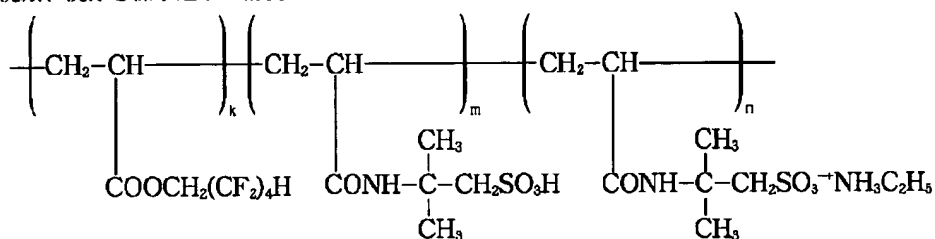
【0053】〔合成例6〕ポリ(アクリル酸1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル- α -2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸- α -2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸エチルアンモニウム) (樹脂6) の合成

合成例2で合成した樹脂2の39.5gとエチルアミン2.25gとを合成例4と同様の方法で反応させた後、得られた反応液をヘキサン中に注ぎ込み、樹脂を単離した。更に再沈殿、洗浄を繰り返して精製したところ、ポ

リ(アクリル酸1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル- α -2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸- α -2-アクリルアミド-2-メチル-1-プロパンスルホン酸エチルアンモニウム) 41.7gが得られた。モノマーユニットの組成比はおよそk:m:n=4:3:3であった。

【0054】

【化11】



樹脂6

【0055】〔実施例1〕反射防止膜材料として、樹脂1を70重量%、FC-93(株)住友3M製、パーフルオロオクタンスルホン酸アンモニウム)を30重量

%の固形分に対して5.0重量%の水溶液を用い、図1に示すリソグラフィ工程に従ってレジストパターンを形成した。

【0056】まず、ケイ素ウエハー等からなる基板1にSEPR-X04（信越化学工業（株）製、ボジ型レジスト）をスピコート後アリーブク（100℃、90秒）を行いレジスト層2を形成した（図1（a））。次にレジスト層2上に上記反射防止膜材料をスピコートしたところ、膜厚420Åもしくは1270Åの反射防止膜層3が良好に形成され（図1（b））、縮小投影法によりA部分に選択的に248nmのKrFエキシマレーザー光4を露光した（図1（c））。このウエハーを所定時間放置した後、熱処理を行った（90℃90秒）。次に、アルカリ現像液を用いて反射防止膜層の除去及び現像を同時に行い、レジストパターン5を形成した（図1（d））。

【0057】得られたレジストパターンは、フォトレジストとの界面においてインターミキシングを起こすことなく、フォトレジスト単層リソグラフィーではレジスト膜厚の変動に伴う約900Åあった0.3μmのライン寸法バラツキを約300Åまで低減することができた。また、レジストパターン形状は露光からPEBまでの時間にかかわらず良好で、表面難溶層の形成といったレジストパターン形状の劣化は観察されなかった。

【0058】〔実施例2〕反射防止膜材料として、樹脂2を65重量%、EF-101（（株）三菱マテリアル製、パーフルオロオクタンスルホン酸）を5重量%、FC-93を30重量%の固形分に対して5.0重量%の水溶液を用い、実施例1と同様の方法でレジストパターン形成を行った結果、同様の結果が得られた。

【0059】〔実施例3〕反射防止膜材料として、樹脂2を50重量%、C-5800（（株）ダイキンファインケミカル研究所製、9H-ヘキサフルオロノナン酸）とエチルアミンを反応させて合成した9H-ヘキサデカフルオロノナン酸エチルアンモニウムを50重量%の固形分に対して5.0重量%の水溶液を用い、実施例1と同様の方法でレジストパターン形成を行った結果、同様の結果が得られた。

【0060】〔実施例4〕反射防止膜材料として、樹脂3を50重量%、9H-ヘキサデカフルオロノナン酸エチルアンモニウムを50重量%の固形分に対して5.0重量%の水溶液を用い、実施例1と同様の方法でレジストパターン形成を行った結果、同様の結果が得られた。

【0061】〔実施例5〕反射防止膜材料として、樹脂4を50重量%、9H-ヘキサデカフルオロノナン酸エチルアンモニウムを50重量%の固形分に対して5.0重量%の水溶液を用い、実施例4と同様の方法でレジストパターン形成を行った結果、同様の結果が得られた。

【0062】〔実施例6〕反射防止膜材料として、樹脂5を50重量%、9H-ヘキサデカフルオロノナン酸エ

チルアンモニウムを50重量%の固形分に対して5.0重量%の水溶液を用い、実施例5と同様の方法でレジストパターン形成を行った結果、同様の結果が得られた。

【0063】〔実施例7〕反射防止膜材料として、樹脂6を50重量%、9H-ヘキサデカフルオロノナン酸エチルアンモニウムを50重量%の固形分に対して5.0重量%の水溶液を用い、実施例5と同様の方法でレジストパターン形成を行った結果、同様の結果が得られた。

【0064】〔比較例1〕反射防止膜材料として、ポリアクリル酸（Mw=6000）の3.0%水溶液を用い、実施例1と同様の方法でレジストパターン形成を行った。

【0065】得られたレジストパターンは、フォトレジストとの界面においてインターミキシングを起こすことなく、露光からPEBまでの時間にかかわらず良好で、表面難溶層の形成といったレジストパターン形状の劣化は観察されなかった。しかし、フォトレジスト単層リソグラフィーではレジスト膜厚の変動に伴う約900Åあった寸法バラツキはそのまま低減することはできなかった。

【0066】〔比較例2〕反射防止膜材料として、ポリアクリル酸ホモポリマーとフルオロアルキルアンモニウム塩を含有するAquaTAR（ヘキスト社製）を用い、実施例1と同様の方法でレジストパターン形成を行った。

【0067】得られたレジストパターンは、フォトレジストとの界面においてインターミキシングを起こすことなく、フォトレジスト単層リソグラフィーではレジスト膜厚の変動に伴う約900Åあった寸法バラツキを約400Åまで低減することができた。しかし、レジストパターン形状はT-トップ形状となり、露光からPEBまでの時間が伸びるに従い表面難溶層は大きくなった。

【0068】〔比較例3〕反射防止膜材料として、樹脂2の3.0重量%水溶液を用い、実施例1と同様の方法で反射防止膜を形成した結果、ストリーションが発生し、成膜性の劣化が顕著であった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の反射防止膜材料を用いたリソグラフィー工程を説明する断面図である。

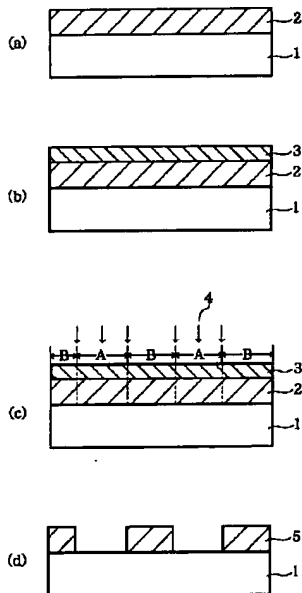
【図2】反射防止膜を形成しないレジスト層の光散乱状態を説明する断面図である。

【図3】本発明の反射防止膜材料を用いたレジスト層の光散乱状態を説明する断面図である。

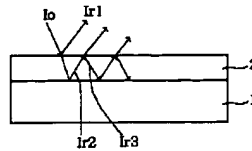
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 フォトレジスト層
- 3 反射防止膜層

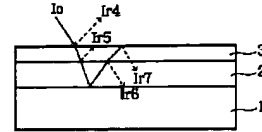
【図1】



【図2】



【図3】



【手続補正書】

【提出日】平成8年4月17日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】また、フッ素原子含有ユニットAの炭素数、フッ素数が多くなるほど疎水性の性質が強くなるために水及びアルカリ水溶液に可溶となるには $(m+n)$ が大きいことが望ましい。例えばR²がテトラフルオロプロピル基の場合では $k : (m+n) = 8 : 2 \sim 6 : 4$

の範囲が溶解性、屈折率両方の面で最適であるのに対して、R²がヘプタデカフルオロデシル基の場合では $k : (m+n) = 7 : 3 \sim 5 : 5$ が最適となる。いずれの場合もkの比率が上記範囲を超えると水及びアルカリ水溶液に不溶又は難溶となる場合があり、kの比率が上記範囲未満であると十分に低い屈折率が得られない場合がある。また、親水性ユニットBがフッ化アルキルアミン塩であれば上記の組成よりもkの比率が低くても反射防止膜材料中に含まれるフッ素含量は大きくなるために、低い屈折率の反射防止膜材料が得やすい。

フロントページの続き

(72)発明者 名倉 茂広

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 石原 俊信

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内